

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Hiroharu INOUE et al.

Serial No. : Not Yet Assigned

Filed : Concurrently Herewith

For : POLY (PHENYLENE ETHER) RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND LAMINATED SHEET

CLAIM OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application Nos. 2003-019475, filed January 28, 2003; and 2003-136496, filed May 14, 2003. As required by 37 C.F.R. 1.55, certified copies of the Japanese applications are being submitted herewith.

Respectfully submitted,
Hiroharu INOUE et al.


Bruce H. Bernstein
Reg. No. 29,027 Key 16
33,329

November 21, 2003
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1950 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月14日
Date of Application:

出願番号 特願2003-136496
Application Number:

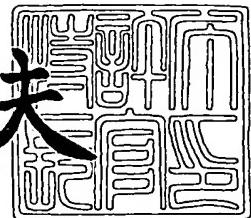
[ST. 10/C] : [JP2003-136496]

出願人 松下電工株式会社
Applicant(s):

2003年11月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫





【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00921
【提出日】 平成15年 5月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 71/00
【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、プリプレグ、積層板
【請求項の数】 18
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1048 番地松下电工株式会社内
【氏名】 井上 博晴
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1048 番地松下电工株式会社内
【氏名】 斎藤 英一郎
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1048 番地松下电工株式会社内
【氏名】 藤原 弘明
【特許出願人】
【識別番号】 000005832
【氏名又は名称】 松下电工株式会社
【代理人】
【識別番号】 100087767
【弁理士】
【氏名又は名称】 西川 惠清
【電話番号】 06-6345-7777
【選任した代理人】
【識別番号】 100085604
【弁理士】
【氏名又は名称】 森 厚夫

【先の出願に基づく優先権主張】**【出願番号】** 特願2003- 19475**【出願日】** 平成15年 1月28日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 053420**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9004844**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、プリプレグ、積層板

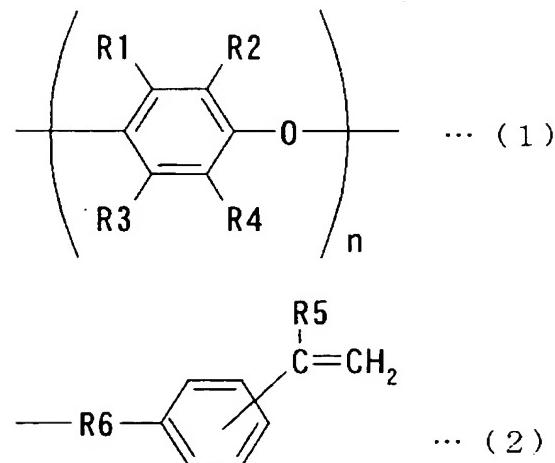
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 数平均分子量が1000～5000の範囲で且つ分子中に1個以上の炭素-炭素の不飽和基を有するポリフェニレンエーテルと、炭素-炭素の不飽和基を有する化合物とを含有して成ることを特徴とするポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項 2】 ポリフェニレンエーテルとして、炭素-炭素の不飽和基がエテニルベンジル基であるものを用いて成ることを特徴とする請求項1に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリフェニレンエーテルとして、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を分子構造内に有するポリフェニレンエーテルであって、この分子の分子末端に下記一般式(2)で示される構造を少なくとも1つ以上有するものを用いて成ることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【化1】



(上記一般式(1)(2)中、R1～R5は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基、R6は炭素数1～10の炭化水素基、nは1～200の整数を表す)

【請求項 4】 上記一般式(2)で示される構造がp-エテニルベンジル基及びm-エテニルベンジル基からなる群から選ばれる少なくとも1種のものであ

ることを特徴とする請求項3に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項5】 ポリフェニレンエーテル／炭素－炭素の不飽和基を有する化合物の質量比が30／70～10／90であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項6】 数平均分子量が9000～18000の範囲であるポリフェニレンエーテルをさらに含有して成ることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項7】 炭素－炭素の不飽和基を有する化合物がトリアルケニルイソシアヌレートであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項8】 炭素－炭素の不飽和基を有する化合物である3～5官能のメタクリレート化合物及び3～5官能のアクリレート化合物のうち、一方又は両方を組成物全量に対して3～20質量%含有して成ることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項9】 有機材質もしくは無機材質の少なくとも一種類以上の充填材を含有して成ることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項10】 平均粒径が10μm以下の充填材を用いることを特徴とする請求項9に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項11】 充填材が中空体であることを特徴とする請求項9又は10に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項12】 充填材がフッ素含有化合物で形成されたものであることを特徴とする請求項9乃至11のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項13】 ポリフェニレンエーテルと炭素－炭素の不飽和基を有する化合物と非反応で、且つワニス調製用の溶剤に不溶な臭素化有機化合物を難燃剤として含有して成ることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項14】 臭素含有量が全量に対して8～20質量%となるように、

臭素化有機化合物を含有して成ることを特徴とする請求項13に記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

【請求項15】 請求項1乃至14のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基材に含浸して加熱乾燥により半硬化させて成ることを特徴とするプリプレグ。

【請求項16】 基材がNEタイプのガラスクロスであることを特徴とする請求項15に記載のプリプレグ。

【請求項17】 請求項15又は16に記載のプリプレグと銅箔とを加熱加圧成形により積層して成ることを特徴とする積層板。

【請求項18】 銅箔として、表面粗さが $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下で且つ樹脂層が形成される側の表面が亜鉛又は亜鉛合金にて処理されると共にビニル基含有シランカップリング剤によりカップリング剤処理されたものを用いて成ることを特徴とする請求項17に記載の積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリント配線板等の絶縁材料として有用な耐熱性を有するポリフェニレンエーテル（以下、PPEと記載することがある）樹脂組成物並びにこのPPE樹脂組成物を用いたプリプレグ及びこのプリプレグを用いた積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子機器は、搭載される半導体デバイスの高集積化とパッケージの精緻化、プリント配線板の高密度配線化及び接合、実装技術の向上に伴い、非常に進展しており、特に、移動体通信のような高周波数帯を利用する電子機器においては、進展が著しい。

【0003】

この種の電子機器を構成するプリント配線板は、多層化と微細配線化が同時進行しているが、情報処理の高速化に要求される信号伝達速度の高速化には材料の

誘電率を低減することが有効であり、また、伝送時の損失を低減するためには誘電正接（誘電損失）の少ない材料を使用することが効果的である。

【0004】

このような要求の高周波数帯を利用する電子機器のプリント配線板には、誘電率や誘電損失等の高周波特性（誘電特性）が優れている点でPPEが適しているが、耐熱性や寸法安定性が十分ではなかった。また、PPEは融点が高いため、PPEを用いて通常の多層プリント配線板を製造するために使用されるプリプレグを形成すると、プリプレグの溶融粘度が高くなり、多層成形時にボイドやかすれなどの成形不良が発生し、信頼性が十分とは言えないものであった。

【0005】

そこで、耐熱性の向上と寸法安定性の向上を図ったPPE樹脂組成物と、このPPE樹脂組成物を用いたプリプレグ及び、このプリプレグを用いた積層板が開示されている（特許文献1参照）。すなわち、PPE、トリアリルイソシアヌレート、非反応性の臭素化化合物とを含有してなるPPE樹脂組成物と、このPPE樹脂組成物を用いたプリプレグ、及びこのプリプレグを用いた積層板である。

【0006】

ところが、特許文献1に記載の樹脂組成物を用いた場合は、PPE自身の融点が高いため、多層プリント配線板として内層導体パターンを充填するには、通常のプレス成形温度では溶融時の粘度が高く、多層化が困難であった。

【0007】

そこで、PPEの分子量を小さくすることにより、成形時の溶融樹脂の流動性が良好で、通常のプレス成形温度において、成形性に優れたPPE樹脂組成物と、このPPE樹脂組成物を用いたプリプレグ、及びこのプリプレグを用いた積層板が提案されている（特許文献2参照）。これにより、課題であった多層化が改善された。

【0008】

【特許文献1】

特開平8-231847号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献2】

特開 2002-265777 号公報（特許請求の範囲等）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、PPEの分子量を小さくしていくと、積層板の耐熱性が低下していく。この耐熱性の低下を防ぐために、架橋材であるトリアリルイソシアヌレートの增量が考えられるが、誘電特性に優れるPPEの含有比率が低下するため、さらなる低誘電率化が困難であった。尚、特許文献2に記載の組成物を使用した積層板の誘電率は、E-ガラス布と組み合わせた場合、3.5～3.7(1MHz)であり、NE-ガラス布と組み合わせた場合、3.3～3.5(1MHz)であり、近年の高周波用途に対する情報量の増大に対応するには更なる低誘電率化が求められている。

【0010】

本発明は前記の事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、分子量の小さいPPEを用いても、誘電特性を低下させることなく耐熱性の高い積層板を得ることができるポリフェニレンエーテル樹脂組成物、及びこのポリフェニレンエーテル樹脂組成物を用いたプリプレグを提供することにある。また、本発明は、誘電特性と耐熱性がともに優れる積層板を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、数平均分子量が1000～5000の範囲で且つ分子中に1個以上の炭素-炭素の不飽和基を有するポリフェニレンエーテルと、炭素-炭素の不飽和基を有する化合物とを含有して成ることを特徴とするものである。

【0012】

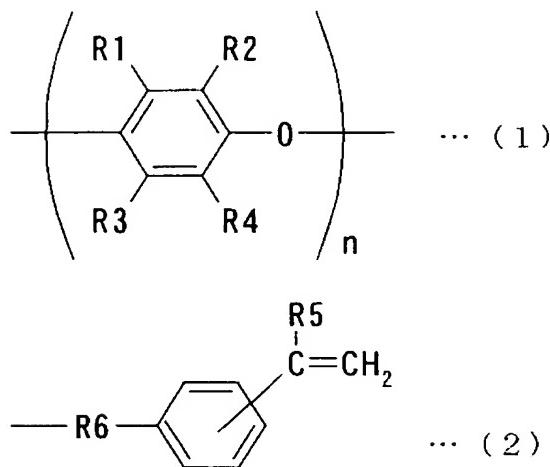
また、本発明の請求項2に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項1に加えて、ポリフェニレンエーテルとして、炭素-炭素の不飽和基がエテニルベンジル基であるものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0013】

また、本発明の請求項3に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項1又は2に加えて、ポリフェニレンエーテルとして、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を分子構造内に有するポリフェニレンエーテルであって、この分子の分子末端に下記一般式(2)で示される構造を少なくとも1つ以上有するものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0014】

【化2】



【0015】

(上記一般式(1)(2)中、R1～R5は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基、R6は炭素数1～10の炭化水素基、nは1～200の整数を表す)

また、本発明の請求項4に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項3に加えて、上記一般式(2)で示される構造がp-エテニルベンジル基及びm-エテニルベンジル基からなる群から選ばれる少なくとも1種のものであることを特徴とするものである。

【0016】

また、本発明の請求項5に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項1乃至4のいずれかに加えて、ポリフェニレンエーテル／炭素－炭素の不飽和基を有する化合物の質量比が30／70～10／90であることを特徴とするものである。

【0017】

また、本発明の請求項 6 に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項 1 乃至 5 のいずれかに加えて、数平均分子量が 9000 ~ 18000 の範囲であるポリフェニレンエーテルをさらに含有して成ることを特徴とするものである。

【0018】

また、本発明の請求項 7 に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、炭素一炭素の不飽和基を有する化合物がトリアルケニルイソシアヌレートであることを特徴とするものである。

【0019】

また、本発明の請求項 8 に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項 1 乃至 7 のいずれかに加えて、炭素一炭素の不飽和基を有する化合物である 3 ~ 5 官能のメタクリレート化合物及び 3 ~ 5 官能のアクリレート化合物のうち、一方又は両方を組成物全量に対して 3 ~ 20 質量% 含有して成ることを特徴とするものである。

【0020】

また、本発明の請求項 9 に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項 1 乃至 8 のいずれかに加えて、有機材質もしくは無機材質の少なくとも一種類以上の充填材を含有して成ることを特徴とするものである。

【0021】

また、本発明の請求項 10 に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項 9 に加えて、平均粒径が 10 μm 以下の充填材を用いることを特徴とするものである。

【0022】

また、本発明の請求項 11 に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項 9 又は 10 に加えて、充填材が中空体であることを特徴とするものである。

【0023】

また、本発明の請求項 12 に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項 9 乃至 11 のいずれかに加えて、充填材がフッ素含有化合物で形成されたものであることを特徴とするものである。

【0024】

また、本発明の請求項13に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項1乃至12のいずれかに加えて、ポリフェニレンエーテルと炭素-炭素の不飽和基を有する化合物と非反応で、且つワニス調製用の溶剤に不溶な臭素化有機化合物を難燃剤として含有して成ることを特徴とするものである。

【0025】

また、本発明の請求項14に係るポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、請求項13に加えて、臭素含有量が全量に対して8～20質量%となるように、臭素化有機化合物を含有して成ることを特徴とするものである。

【0026】

本発明の請求項15に係るプリプレグは、請求項1乃至14のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基材に含浸して加熱乾燥により半硬化させて成ることを特徴とするものである。

【0027】

また、本発明の請求項16に係るプリプレグは、請求項15に加えて、基材がNEタイプのガラスクロスであることを特徴とするものである。

【0028】

本発明の請求項17に係る積層板は、請求項15又は16に記載のプリプレグと銅箔とを加熱加圧成形により積層して成ることを特徴とするものである。

【0029】

また、本発明の請求項18に係る積層板は、銅箔として、表面粗さが $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下で且つ樹脂層が形成される側の表面が亜鉛又は亜鉛合金にて処理されると共にビニル基含有シランカップリング剤によりカップリング剤処理されたものを用いて成ることを特徴とするものである。

【0030】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

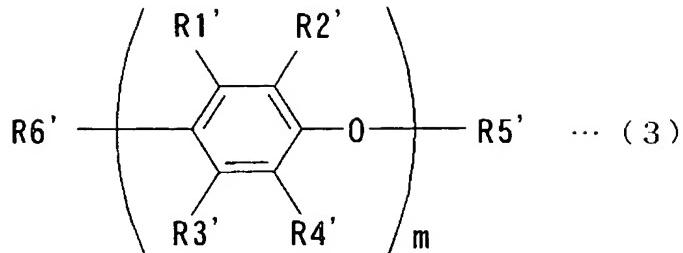
【0031】

本発明において用いられる炭素-炭素不飽和基を有するポリフェニレンエーテル（以下、PPEと略することがある）は、例えば、下記一般式（3）で表され

る。

【0032】

【化3】



【0033】

m ：10～50の整数であって、繰り返し単位数を表す

$R1'$ ， $R2'$ ， $R3'$ ， $R4'$ ：H， C_xH_{2x+1} （ x は1～3の整数），
 $CH_2-CH=CH_2$ （アリル基）のいずれか

$R5'$ ：H，炭素—炭素不飽和結合を含むもののいずれか

$R6'$ ：H， $-OH$ ，炭素—炭素不飽和結合を含むもののいずれか

なお、 $R5'$ と $R6'$ の少なくとも1つは炭素—炭素不飽和結合を有する。

【0034】

ここで、PPEとしては、炭素—炭素の不飽和基がエテニルベンジル基であるものを用いるのが好ましい。つまり、 $R5'$ と $R6'$ の少なくとも1つがエテニルベンジル基を含むものであることが好ましい。このようにエテニルベンジル基を有するPPEを用いると、このPPEはトリアリルイソシアヌレートのような架橋材との反応性が良好であるので、エテニルベンジル基以外の炭素—炭素の不飽和基を有するPPEを用いる場合よりも、さらに耐熱性の高い積層板を得ることができるものである。

【0035】

上記のPPEは数平均分子量が1000～5000である。これ以上、分子量が大きくなると、成形時の流動性が低下し多層成形が困難になる。また、これ以上分子量が小さくなると、PPE樹脂の本来の優れた誘電特性と耐熱性が発現しなくなる。

【0036】

従来、 PPEは、例えば、米国特許第4, 059, 568号明細書に開示されている方法で合成されており、数平均分子量 (M_n) が13, 000～25, 000である。しかし、本来PPEは、このままでは樹脂の融点及び溶融粘度が高いため、多層プリント配線板用材料としては成形性不良の問題がある。そこで、当該PPEの分子量を低減することにより、樹脂の粘度を低減し、成形性向上を図ることが可能である。低分子量のPPEは、特表2002-536476号公報によると、様々な方法で単離して調達することができるが、一般的には反応剤沈殿法により単離して調達することができる。分子量低減の手法としては、The Journal of Organic Chemistry, 34, 297-303(1969)に記載の方法が使用できる。この方法は、PPEにフェノール種を反応させてPPEの分子量を低減する方法である。この反応で使用されるフェノール種としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、2, 6-ジメチルフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル等を挙げることができるが、硬化後の耐熱性を向上させるために、2官能以上のフェノール種を使用することがより好ましい。また、本反応の開始剤として、過酸化ベンゾイル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-1, 4-ジフェノキノン、クロラニル、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノキシル、*t*-ブチルペルオキシソプロピルモノカーボネート、アゾビスイソブチロニトリルのような酸化剤を用いるのが好ましく、必要に応じてカルボン酸金属塩などで本反応を促進することもできる。また、反応後の成分として、低分子量アルコールのような揮発性の高い成分を発生する開始剤が誘電率上昇を抑制できるため、より好ましい。

【0037】

本発明の樹脂組成物において、誘電特性が良好なPPE樹脂をできる限り多く含有させることで積層板の誘電特性の向上が図れるが、且つ流動性、耐熱性を有する樹脂組成物を得るためにには、PPEの分子量や、PPEと3次元架橋が可能な化合物（炭素-炭素の不飽和基を有する化合物）との配合比率等を考慮する必要がある。

【0038】

本発明のPPE樹脂組成物は、低分子量で且つ分子中に1個以上の炭素-炭素

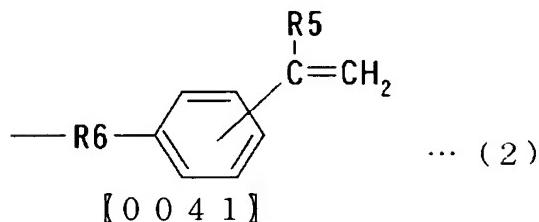
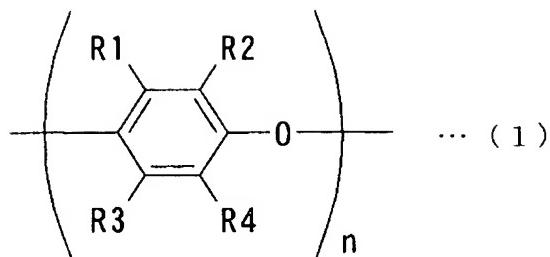
の不飽和基を有するPPEを用いることで、流動性が確保でき、且つ大きな問題であった耐熱性の低下も3次元架橋が可能な化合物とPPEの炭素-炭素の不飽和基が反応することで耐熱性が確保できる。さらに低分子量で且つ分子中に1個以上の炭素-炭素の不飽和基を有するPPEを用いることで、PPE含有比率を飛躍的にアップさせることができ、さらなる低誘電率、低誘電正接の実現が可能になった。この低分子量で不飽和基をもつPPEの分子量（数平均分子量）は1000～5000である。また、炭素-炭素の不飽和基は末端でも側鎖でもどちらに存在していてもよく、その種類は炭素-炭素の不飽和基であれば何でもよいが、例えば、特開平7-51625号公報や特開2002-194077号公報や欧州特許第382312号明細書に示されるように、具体的には、ビニル基、アリル基、メタクリル基、アクリル基、プロパルギル基などが望ましく、既述のエテニルベンジル基がより望ましい。尚、数平均分子量が2500程度の分子のものではPPE中の炭素-炭素の不飽和基は1～10個程度である。

【0039】

ここで、数平均分子量が1000～5000の範囲で且つ分子中に1個以上の炭素-炭素の不飽和基を有するPPEとしては、次のものを用いるのが好ましい。すなわち、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を分子構造内に有するPPEであって、この分子の分子末端に下記一般式(2)で示される構造を少なくとも1つ以上（実質上の上限は4個）有するものである。下記のとおり、一般式(2)で示される構造は、炭素-炭素の不飽和基としてエテニルベンジル基を有している。

【0040】

【化4】



(上記一般式(1)(2)中、R1～R5は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基、R6は炭素数1～10の炭化水素基、nは1～200の整数を表す)

上記のPPEは、次のようにして作製することができる。すなわち、既述の分子量低減方法を使用し、数平均分子量が13,000～25,000の範囲のPPEにフェノール種を反応させることによって、上記PPEを切断して、数平均分子量が1000～5000の範囲の低分子量のPPEにすると共に、この低分子量のPPEの分子末端にフェノール基を導入する。このとき、使用するフェノール種のフェノール基数によって、上記PPEの分子末端に導入されるフェノール基の数が決まる。つまり、1官能フェノールを使用すると、分子末端にフェノール基が1個導入されたPPEを作製することができ、また2官能フェノールを使用すると、分子末端にフェノール基が1個又は2個導入されたPPEを作製することができ、さらに多官能フェノールを使用すると、分子末端に多くのフェノール基が導入されたPPEを作製することができる。

【0042】

次に、上記のようにして分子末端に所定数のフェノール基が導入された低分子量のPPEに、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の存在下で、クロロメチルスチレン等のハロゲン化メチルスチレンを反応させることによって、フェノール基がエテニルベンジル化されて変性したPPEを作製することができる。上記の反応は、アルカリ金属水酸化物に加えて、相間移動触媒となる第4級アン

モニウム塩（例えば、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムプロマイド）の存在下で、行ってもよい。

【0043】

そして、上記のようにして得られるPPEが、上記一般式（1）で示される繰り返し単位を分子構造内に有するPPEであって、この分子の分子末端に上記一般式（2）で示される構造を少なくとも1つ以上有するものである。このPPEは、既述のとおり、エテニルベンジル基を有しているので、トリアリルイソシアヌレートのような架橋材との反応性が良好となり、エテニルベンジル基以外の炭素-炭素の不飽和基を有するPPEを用いる場合よりも、さらに耐熱性の高い積層板を得ることができるものである。

【0044】

特に、上記一般式（2）で示される構造がp-エテニルベンジル基及びm-エテニルベンジル基からなる群から選ばれる少なくとも1種のものであることが好ましい。PPEの融点や軟化点を任意に変化させることができるからである。具体的には、例えば、上記一般式（2）で示される構造がp-エテニルベンジル基を有している場合においては、PPEは高融点、高軟化点を有するものとなり、また、上記一般式（2）で示される構造がp-エテニルベンジル基及びm-エテニルベンジル基を有している場合においては、PPEは低融点、低軟化点を有するものとなる。なお、上記一般式（2）で示される構造をp-エテニルベンジル基及びm-エテニルベンジル基からなる群から選ばれる少なくとも1種のものにするためには、ハロゲン化メチルスチレンとして、例えば、p-クロロメチルスチレン及びm-クロロメチルスチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のものを用いるようにすればよい。

【0045】

さらに、PPEの分子量が小さい場合、3次元架橋が可能な化合物とブレンドした時の相溶性が大幅に改善できる。言い換えると、PPEの分子量が小さいほど、ブレンド物の相溶性が良好である。そのため相分離に起因した粘度上昇が起こりにくく、また3次元架橋が可能な化合物（低分子量の場合）の揮発性が抑制でき、これらにより、特に、インナービアホール（以下、IVHと記載すること

がある）への樹脂充填性が良好になる。特に、PPEと炭素ー炭素の不飽和基を有する化合物の配合比率は、質量部で30／70～90／10の割合で含有するのが好ましい。すなわち、PPEが30質量部未満では積層板が脆くなる恐れがあり、PPEが90質量部を超えると耐熱性が低下する恐れがある。すなわち、PPEの分子量やPPEとトリアリルイソシアヌレートのような架橋材の混合比に依存する相溶性に起因したIVHへの樹脂充填性が低くならない（困難にならない）ようにするために、本発明ではPPEと炭素ー炭素の不飽和基を有する化合物の配合比率を上記のように設定することができるものである。

【0046】

また、上記のPPEに加えて、さらに数平均分子量が9000～18000の未修飾のPPEを併用することで、本発明の流動性の制御や耐熱性のさらなる向上が図れるものである。未修飾のPPEとは、分子中に炭素ー炭素の不飽和基を有さないポリフェニレンエーテルのことである。

【0047】

さらに、耐熱性、接着性、寸法安定性を改良するために、必要に応じてこのPPEとスチレン・ブタジエンブロックコポリマー、スチレン・イソプレンブロックコポリマー、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、マレイン酸変性ポリブタジエン、アクリル酸変性ポリブタジエン及びエポキシ変性ポリブタジエンからなる群から選ばれた少なくとも一種の相溶化剤を使用することができる。

【0048】

本発明の炭素ー炭素の不飽和基を有する化合物は、3次元架橋するために用いられる。特にPPEとの相溶性が良好なものが用いられるが、ジビニルベンゼンやジビニルナフタレンやジビニルビフェニルなどの多官能ビニル化合物、フェノールとビニルベンジルクロライドの反応から合成されるビニルベンジルエーテル系化合物、スチレンモノマー、フェノールとアリルクロライドの反応から合成されるアリルエーテル系化合物、さらにトリアルケニルイソシアヌレートなどが良好である。特に相溶性が良好なトリアルケニルイソシアヌレートが良く、なかでも具体的にはトリアリルイソシアヌレート（以下TAC）、トリアリルシアヌ

レート（以下TAC）が好ましい。

【0049】

また、本発明の炭素ー炭素の不飽和基を有する化合物としては、メタクリレート化合物、アクリレート化合物を用いるのが好ましく、特に、3～5官能のメタクリレート化合物及び3～5官能のアクリレート化合物のうち、一方又は両方をPPE樹脂組成物全量に対して3～20質量%含有するのが好ましい。3～5官能のメタクリレート化合物としては、トリメチロールプロパントリメタクリレート（TMP-T）等を用いることができ、一方、3～5官能のアクリレート化合物としては、トリメチロールプロパントリアクリレート等を用いることができる。そして上記のように、所定の官能基数を有するメタクリレート化合物及びアクリレート化合物を所定量用いるようにすると、積層板の耐熱性をさらに高めることができるものである。なお、官能基数が3～5以外のメタクリレート化合物及びアクリレート化合物を用いてもよいが、上記のように官能基数が3～5のメタクリレート化合物及びアクリレート化合物を用いる方が、積層板の耐熱性を向上させる程度が高い。また、3～5官能のメタクリレート化合物及びアクリレート化合物を用いるにしても、これらの配合量がPPE樹脂組成物全量に対して3質量%未満であると、積層板の耐熱性向上の効果を十分に得ることができないおそれがあり、逆に、20質量%を超えると、誘電特性や耐湿性が低下するおそれがある。

【0050】

本発明のPPE樹脂組成物は、必要に応じて、無機材質や有機材質の充填材を使用することができる。無機材質の充填材は、本発明のPPE樹脂組成物を用いた積層板の熱膨張係数の低減や強靱化の目的で使用することができる。使用される無機材質の充填材は、特に限定されないが、シリカ、窒化ホウ素、ワラストナイト、タルク、カオリン、クレー、マイカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の金属酸化物、窒化物、珪化物、硼化物等を例示することができる。なお、当該樹脂組成物が低誘電率化に有効であることから、無機充填材もシリカや窒化ホウ素のような低誘電率フィラーを使用することが好ましい。

【0051】

一方、有機材質の充填材は、本発明のP P E樹脂組成物を用いた積層板の誘電率を低減させる目的で使用する。具体的には、フッ素系、ポリスチレン系、ジビニルベンゼン系、ポリイミド系等を例示することができ、これらは単独または複数組み合わせて使用することができる。フッ素系充填材（フッ素含有化合物の充填材）としては、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリパーフルオロアルコキシ樹脂、ポリフッ化エチレンプロピレン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン-ポリエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂等を使用できる。これら無機材質や有機材質の充填材は、単独または複数組み合わせて使用することができる。さらに、近年の軽薄短小化や高密度実装化の流れがあり、絶縁性や信頼性を確保する目的で充填材のサイズを小さくする必要がある。具体的には、平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子であることが好ましい。尚、現在入手可能な充填材は平均粒径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上の微粒子であるので、充填材の平均粒径の実質的な下限はこの値となる。

【0052】

本発明のP P E樹脂組成物に用いる無機材質や有機材質の充填材はさらなる誘電率の低減を目的に中空体や多孔体を使用することができる。

【0053】

無機材質の中空体の場合は焼成温度が重要であり、 600°C 以上が好ましい。ゾル-ゲルなどの手法で中空体を作製した場合、シラノール基が残存するため誘電特性が悪くなる恐れがあり、特に、誘電正接が大きくなる傾向であり、高周波特性が著しく悪化する恐れがある。

【0054】

有機材質の中空体の場合は特開2002-80503号公報で開示された中空高分子微粒子が有用である。中空体のシェルの材質がジビニルベンゼンやジビニルビフェニルなど低誘電率であることから、積層板の低誘電率化に有利である。

【0055】

本発明のP P E樹脂組成物は、積層板の耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点の向上を目的として、必要に応じて、難燃剤を使用することができる。この場合、前記P P Eと炭素-炭素の不飽和基を有する化合物及び難燃剤を含有

してなるP P E樹脂組成物に溶剤（有機溶媒）を添加したワニスにおいて、前記難燃剤がP P E及び炭素ー炭素の不飽和基を有する化合物に非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、前記ワニス調製用の溶剤に溶解せず、分散させることが好ましい。すなわち、難燃剤が不飽和結合を有する反応型の難燃剤、又は前記溶剤に溶解する溶解型の難燃剤である場合は、この難燃剤がマトリックス樹脂の反応系に取り込まれ、その結果、この樹脂組成物を用いたプリプレグ及びこのプリプレグを用いた積層板の耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点（以下Tgと称する）が低下する。したがって、難燃剤がP P E及び炭素ー炭素の不飽和基を有する化合物に非反応の臭素化有機化合物であり、かつ、前記溶剤に溶解せず、分散することにより、難燃剤が樹脂中にフィラーとして存在するため、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びTgが向上するものと推察される。さらに、前記臭素化有機化合物の真比重が2.0～3.5であることが好ましい。すなわち、難燃剤である臭素化有機化合物の真比重が2.0未満の場合は難燃剤の分散性が悪く、また、3.5を超える場合には、P P E樹脂組成物のワニス中で難燃剤が沈降し易くなり、常に攪拌しておかなければ、均一なワニスが得られず、作業性が悪くなってしまう。

【0056】

例えば、前記臭素化有機化合物としては、芳香族臭素化化合物が好ましく、デカブロモジフェニルエタン、4,4-ジブロモビフェニル、エチレンビスステトラブロモタルイミド等が挙げられる。臭素の含有量が樹脂組成物全量に対して8～20質量%である前記臭素化有機化合物を含有することが好ましい。すなわち、臭素の含有量が樹脂組成物全量に対して8質量%未満の場合には積層板の難燃性が低下し、UL規格94V-0レベルの難燃性を維持できなくなり、20質量%を超える場合には、製造した積層板の加熱時に臭素（Br）が解離し易くなり、積層板の耐熱性が低下する傾向を示す。

【0057】

本発明のP P E樹脂組成物は、基材に含浸してプリプレグを得るために、まず、P P Eと炭素ー炭素の不飽和基を有する化合物及び前記臭素化有機化合物と必要に応じて加えられる前記相溶化剤と有機溶媒とを混合し、ワニスに調製して用

いられる。この有機溶媒としては、前記臭素化有機化合物を溶解せず、樹脂成分を溶解し、かつ反応に悪影響を及ぼすものでなければ特に限定されず、例えば、メチルエチルケトン等のケトン類、ジブチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素等の適当な有機溶媒を一種あるいは二種以上を混合して用いられる。前記ワニスの樹脂固形分の濃度は、ワニスを基材に含浸する作業に応じて適当に調整すればよく、例えば40～90質量%が適当である。

【0058】

前記のように調製されたワニスを基材に含浸し、さらに加熱乾燥し有機溶媒を蒸発させると共に基材中の樹脂を半硬化させることによってプリプレグを得る。前記の基材としては、公知の有機纖維やガラス纖維の織布または不織布を用いることができるが、NEタイプのガラスクロスを基材として用いるのが好ましく、これにより、誘電率、誘電正接が低くて高周波特性の良いプリプレグや積層板が得られるものである。尚、「NEタイプのガラスクロス」とは誘電率が低いガラスクロスのことである。すなわち、通常のEガラスの誘電率(ϵ 6.5)よりも低い誘電率(ϵ 4.4)のNEガラスで形成したガラスクロスを「NEタイプのガラスクロス」という。ちなみに、「NE」は「New Eガラス」のことである。

【0059】

上記の基材へのワニスの含浸量は、プリプレグ中の樹脂固形分の質量比率が35質量%以上になるようにするのが好ましい。一般に基材の誘電率は樹脂のそれよりも大きく、それゆえに、このプリプレグを用いて得られた積層板の誘電率は小さくするには、プリプレグ中の樹脂固形分の含有量を前記質量比率より多くすると良い。例えば、基材にEガラス布を用いたプリプレグが37質量%以上の樹脂固形分の含有量では誘電率3.5以下を達成することができ、基材にNEガラス布を用いたプリプレグが45質量%以上の樹脂固形分の含有量では誘電率3.3以下を達成することができる。また、ワニスを含浸させた基材の加熱条件は、例えば、80～150℃で1～10分間にすることができるが、これに限定され

るものではない。

【0060】

本発明においては、前記のプリプレグを用いて積層板を作製することができる。詳しく説明すると、本発明のプリプレグを一枚または複数枚重ね、さらにその上下の両面又は片面に銅箔等の金属箔を重ねたものを加熱加圧成形することにより、積層一体化された両面金属箔張り又は片面金属箔張り積層板を作製することができる。この積層板の金属箔をエッチング加工等して回路形成することによってプリント配線板を得ることができ、さらには、このプリント配線板を内層用プリント配線板として、内層の金属箔に表面処理を施し本発明のプリプレグを間に介して複数枚重ねると共に、その最外層に金属箔を重ねたものを加熱加圧成形することによって、多層プリント配線板を作製することができる。なお、成形条件は、本発明のPPE樹脂組成物の原料の配合比率により異なり、特に限定するものでないが、一般的には温度170℃以上230℃以下、圧力1.0MPa以上6.0MPa以下(10kg/cm²以上60kg/cm²以下)の条件で適切な時間、加熱加圧するのが好ましい。このようにして得られた積層板やプリント配線板はPPEの特性が損なわれず、誘電特性等の高周波特性が優れたものであって、しかも、成形性、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点が改良された優れたものである。

【0061】

さらに、本発明の積層板を製造する際に用いられる銅箔としては、表面粗さが0μmより大きく2μm以下であり、且つ銅箔の樹脂層が形成される側の表面(プリプレグと接触する側の表面)が、防錆や樹脂層との密着性向上のために亜鉛又は亜鉛合金にて処理された後、ビニル基含有シランカップリング剤などによるカップリング剤処理がなされているものを使用することで、樹脂層(絶縁層)と回路(銅箔)との密着がよく、かつ高周波特性に優れたプリント配線板が得られる。尚、銅箔を亜鉛又は亜鉛合金にて処理するにあたっては、銅箔の表面に亜鉛や亜鉛合金をメッキ等により付着させるようにすることができる。

【0062】

以上により、本発明に係るPPE樹脂組成物を基材に含浸し、加熱乾燥して半

硬化させて得たプリプレグ、及びこのプリプレグの所定枚数を加熱加圧して積層成形して得た積層板によると、成形性、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性及びガラス転移点が高く優れており、また、このプリプレグは多層成形用としても優れた成形性を示す。また、上記本発明の積層板を用いてプリント配線板を形成することによって、誘電率、誘電正接が低く、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れ、ガラス転移点が高く、密着性が良い高周波特性の優れたプリント配線板を得ることができる。また、多層成形に用いる積層板が上記本発明の積層板を使用すると共にプリプレグとして上記本発明のプリプレグを用いて多層プリント配線板を形成することによって、多層成形時のボイドやかすれがなく、成形性に優れ、誘電率、誘電正接が低く、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れ、ガラス転移点が高く、密着性が良い高周波特性の優れた多層プリント配線板を得ることができるものである。

【0063】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0064】

まず、炭素-炭素の不飽和基を有するPPEを作製した。

【0065】

(PPEの低分子量化1)

最初にPPEの分子量の調整を実施した。PPE（日本ジーイープラスチックス株式会社製：商品名「ノリルPX9701」、数平均分子量14000）を36質量部、フェノール種として2,6-キシレノールを0.77質量部、開始剤としてt-ブチルペルオキシソプロピルモノカーボネット（日本油脂株式会社製：商品名「パーブチルI」）を1.06質量部、ナフテン酸コバルトを0.0015質量部それぞれ配合し、これに溶剤であるトルエンを90質量部加えて80℃にて1時間混合し、分散・溶解させて反応させることによって、PPEの分子量を調整する処理を行った。この処理後に得られた透明のPPE溶液のPPEは、数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）にて測定したところ、約3500であった。このPPE溶液を70℃で減圧乾燥して、溶剤

であるトルエンが1%以下になるようにした。

【0066】

(低分子量化したPPEのアリル化による変性)

次に、上記の低分子量にしたPPEの分子中に炭素-炭素の不飽和基の導入をした。ここではアリル基を導入した。上記で得たMn3500のPPEを350g秤とり、テトラヒドラフラン7リットルに溶解させ、n-ブチルリチウム(1.5モル/リットル、ヘキサン)390mlを加えて窒素雰囲気下、40℃で1時間反応させた。続いてアリルブロマイド30mlを加え、40℃のままさらに30分間攪拌した。最後に水3リットルとメタノール3リットルの混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。ろ過とメタノール洗浄を5回繰り返した後、50℃で24時間真空乾燥して、アリル基を有するPPEを得た。以下、ここで得られたPPEを「PPE-1」と呼ぶ。

【0067】

また、上記で得たMn3500のPPEを500g秤とり、トルエン7リットルに溶解させ、50%の水酸化ナトリウム水溶液100ml、テトラ-n-ブチルアンモニウムハイドロゲンスルフェート8.5g、アリルブロマイド15mlを加え、室温で10時間攪拌した。最後に水2リットルとメタノール4リットルの混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。ろ過とメタノール洗浄を5回繰り返した後、50℃で24時間真空乾燥して、アリル基を有するPPEを得た。以下、ここで得られたPPEを「PPE-2」と呼ぶ。

【0068】

(実施例1)

アリル基を有する低分子量PPEである「PPE-1」の70質量部に、溶剤であるトルエンを100質量部加えて80℃にて30分混合、攪拌して溶解した。これによって得たPPE溶液に、TAC (日本化成株式会社製) 30質量部、難燃剤として臭素化有機化合物であるデカブロモジフェニルエタン(アルベマール浅野株式会社製：商品名「SAYTEX8010」、Br含有量82wt%)を20質量部及び開始剤として α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン(日本油脂株式会社製：商品名「パーブチルP」)2.5

質量部を配合した。さらに無機フィラーとして球状シリカ（電気化学工業株式会社製：商品名「F B 3 S D C」）14質量部を添加して、これを溶剤であるトルエン中で混合、分散、溶解して樹脂組成物のワニスを得た。前記難燃剤が、P P E及びT A I Cに非反応の臭素化有機化合物であるので、樹脂組成物であるワニス中で、前記難燃剤は、前記溶剤には溶解せず、分散していた。

【0069】

次に、このワニスをN Eタイプのガラスクロス（日東紡績株式会社製：商品名「N E A 2 1 1 6」）に含浸させた後、温度120℃、3分間の条件で加熱乾燥し、溶媒を除去して樹脂含有量55質量%のプリプレグを得た。この1枚のプリプレグの両面に35μm厚の銅箔（S T箔）を配して、温度200℃、圧力3.0MPa（30kg/cm²）、180分間の成形条件で加熱加圧し、内層プリント配線板用の両面銅張積層板を得た。次に、この内層プリント配線板用の両面銅張積層板にパターンを形成し、銅箔表面に黒化処理を施してコアとし、このコアを2枚使用して、コアの両面にそれぞれ、1枚ずつになるようプリプレグを重ね、その上下両側に厚さ35μmの銅箔（S T箔）を重ねて、温度200℃、圧力3.0MPa（30kg/cm²）、180分間の成形条件で加熱加圧し、プリント配線板用の6層銅張積層板を得た。次に、得られた6層銅張積層板を50mm×50mmにカットして、外層銅箔をエッチングにて除去し、6層板の吸湿耐熱性評価及び成形性評価用のサンプルとし、さらに100mm×10mmにカットして、内層銅箔の接着力評価のサンプルとした（サンプル①）。

【0070】

また、7枚のプリプレグを重ね、その上下両側に厚さ35μmの銅箔（S T箔）を重ねて、温度200℃、圧力3.0MPa（30kg/cm²）、180分間の成形条件で加熱加圧し、プリント配線板用の両面銅張積層板を得た。次に、得られた両面銅張積層板を用いて100mm×10mmにカットして銅箔接着力用のサンプルを作製し、また、86mm×86mmにカットして誘電率、誘電正接測定用のパターンを形成した。また、表面の銅箔をエッチングして除去し、ガラス転移点（Tg）、熱膨張係数、難燃性、吸湿率評価用のサンプルとした（サンプル②）。

【0071】

また、1.6mm厚のFR-4基板に0.25mmのドリル径でスルーホールを形成し、スルーホールめっきを20μm付着させた基板の両側に各1枚のプリプレグを重ね、銅箔を重ねて、温度200℃、圧力3.0MPa(30kg/cm²)、180分間の成形条件で加熱加圧し、IVHへの樹脂充填性評価基板を作製した（サンプル③）。

【0072】

また、サンプル①の作製で用いた上記の内層プリント配線板用の両面銅張積層板の片面に回路を形成した後、回路形成面にプリプレグ1枚と両面板に使用したものと同じ銅箔を重ね合わせ、同様の条件にて加熱加圧成形し、ストリップラインを持つ多層プリント配線板を得た（サンプル④）。

【0073】

そして、上記のようなサンプルを用いて、プリプレグの樹脂量、樹脂流れ性を測定し、また、上記のサンプル②を用いてガラス転移点(Tg)、誘電率、誘電正接、熱膨張係数、難燃性、銅箔接着力、吸湿率を測定し、上記のサンプル①を用いて2次成形性、吸湿後はんだ耐熱性、及び内層銅箔接着力を測定し、上記のサンプル③を用いてIVHへの樹脂充填性を評価し、さらに、サンプル④を用いて伝送損失を測定した。結果を表1に示す。

【0074】

なお、プリプレグの樹脂量、樹脂流れ性はJIS法(C6521)に基づき、積層板の誘電率、誘電正接、銅箔接着力はJIS法(C6481)に、熱膨張係数はTMA法に、難燃性はUL94規格に基づき求め、ガラス転移点(Tg)は、粘弹性スペクトロメーターを用いて求めた。また、2次成形性は、2次成形後の外層銅箔をエッチングにより除去し、ボイド、かすれの有無を目視にて確認した。内層銅箔接着力は黒化処理面の接着力を求めた。

【0075】

吸湿率は、E-24/50+C-24/60/95で測定した。すなわち、50℃で24時間乾燥し、23℃で24時間、相対湿度95%、60℃で24時間調湿することにより、吸湿率を測定した。吸湿率の測定に用いるサンプルは、得

られた積層板の表面銅箔をエッティング後 50 mm × 50 mm にカットしたものを用いた。

【0076】

吸湿後はんだ耐熱性は、得られた 50 mm × 50 mm の 6 層銅張積層板を、100 °C、2 時間煮沸する D-2/100 及び 135 °C、2 気圧 (0.2 MPa)、2 時間のプレッシャークッカーテスト (PCT) で行い、それぞれ、サンプル数 5 個で、260 °C の半田槽中に 20 秒間浸漬したもののミーズリングやフクレの発生の有無を目視で観察した。IVHへの樹脂充填性は温度サイクル試験 (コンディション B) で 300 サイクル後において、IVH に充填された樹脂のボイド、かすれの有無を断面観察により評価した。伝送損失は、多層プリント配線板の内層回路に 1.6 GHz の信号を印可し、その伝送損失を計測した。

【0077】

(実施例 2 ~ 14)

表 1 ~ 3 に記載の内容で配合を実施し、実施例 1 と同様に、プリプレグの樹脂量、樹脂流れ性、積層板の Tg、難燃性、銅箔接着力、熱膨張係数、誘電率、誘電正接、吸湿率、多層板の 2 次成形性、吸湿後はんだ耐熱性、内層銅箔の接着力、IVHへの樹脂充填性、伝送損失を測定評価した。結果を表 1 ~ 3 に示す。

【0078】

次に、炭素-炭素の不飽和基を有する PPE として、上記「PPE-1」及び「PPE-2」とは別のもの（つまり、後述する「PPE-3」、「PPE-4」及び「PPE-5」）を作製した。

【0079】

(PPE の低分子量化 2)

最初に PPE の分子量の調整を実施した。PPE (日本ジーイープラスチックス株式会社製：商品名「ノリル PX9701」、数平均分子量 14000) を 3.6 質量部、フェノール種として 2,6-ジメチルフェノールを 1.54 質量部、開始剤として t-ブチルペルオキシソプロピルモノカーボネート (日本油脂株式会社製：商品名「パーブチル I」) を 1.06 質量部、ナフテン酸コバルトを 0.0015 質量部それぞれ配合し、これに溶剤であるトルエンを 9.0 質量部加

えて80°Cにて1時間混合し、分散・溶解させて反応させることによって、PPEの分子量を調整する処理を行った。そして多量のメタノールで再沈殿させ、不純物を除去して、減圧下80°C／3時間で乾燥して溶剤を完全に除去した。この処理後に得られたPPEは、数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)にて測定したところ、約2400であった。

【0080】

(PPEの低分子量化3)

最初にPPEの分子量の調整を実施した。PPE(日本ジーイープラスチックス株式会社製：商品名「ノリルPX9701」、数平均分子量14000)を36質量部、フェノール種としてビスフェノールAを1.44質量部、開始剤として過酸化ベンゾイル(日本油脂株式会社製：商品名「ナイパーBW」)を1.90質量部、それぞれ配合し、これに溶剤であるトルエンを90質量部加えて80°Cにて1時間混合し、分散・溶解させて反応させることによって、PPEの分子量を調整する処理を行った。そして多量のメタノールで再沈殿させ、不純物を除去して、減圧下80°C／3時間で乾燥して溶剤を完全に除去した。この処理後に得られたPPEは、数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)にて測定したところ、約2400であった。

【0081】

(低分子量化したPPEのエテニルベンジル化による変性)

次に、上記の低分子量にしたPPEの分子中に炭素-炭素の不飽和基の導入をした。ここではエテニルベンジル基を導入した。温度調節器、攪拌装置、冷却設備及び滴下ロートを備えた1リットルの3つ口フラスコに、(PPEの低分子量化2)で得たMn2400のPPEを200g、クロロメチルスチレン14.51g、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロマイド0.818g、トルエン400gを仕込み、攪拌溶解し、液温を75°Cにし、水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム11g／水11g)を20分間で滴下し、さらに75°Cで4時間攪拌を続けた。次に、10%塩酸水溶液でフラスコ内容物を中和した後、多量のメタノールを追加し、エテニルベンジル化した変性PPEを再沈殿後、ろ過した。ろ過物をメタノール80と水20の比率の混合液で3回洗浄した後、減圧下80

℃／3時間処理することで、溶剤や水分を除去したエテニルベンジル化した変性PPEを取り出した。以下、ここで得られたPPEを「PPE-3」と呼ぶ。

【0082】

また、上記のエテニルベンジル化と同様にして、(PPEの低分子量化3)で得たMn2400のPPEのエテニルベンジル化を実施して、変性PPEを作製した。以下、ここで得られたPPEを「PPE-4」と呼ぶ。

【0083】

また、上記のエテニルベンジル化と同様にして、数平均分子量(Mn)が2100で、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.6である旭化成株式会社製の低分子量PPEのエテニルベンジル化を実施して、変性PPEを作製した。以下、ここで得られたPPEを「PPE-5」と呼ぶ。

【0084】

(実施例17)

エテニルベンジル基を有する低分子量PPEである「PPE-3」の70質量部に、溶剤であるトルエンを100質量部加えて80℃にて30分混合、攪拌して溶解した。これによって得たPPE溶液に、TAIC(日本化成株式会社製)30質量部、難燃剤として臭素化有機化合物であるデカブロモジフェニルエタン(アルベマール浅野株式会社製：商品名「SAYTEX8010」、Br含有量82wt%)を20質量部及び開始剤として α , α' -ビス(トープチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン(日本油脂株式会社製：商品名「パーブチルP」)2.5質量部を配合した。さらに無機フィラーとして球状シリカ(電気化学工業株式会社製：商品名「FB3SDC」)14質量部を添加して、これを溶剤であるトルエン中で混合、分散、溶解して樹脂組成物のワニスを得た。前記難燃剤が、PPE及びTAICに非反応の臭素化有機化合物であるので、樹脂組成物であるワニス中で、前記難燃剤は、前記溶剤には溶解せず、分散していた。

【0085】

次に、このワニスを用いて実施例1と同様にしてサンプル①～④を作製した後、プリプレグの樹脂量、樹脂流れ性、積層板のTg、難燃性、銅箔接着力、熱膨

張係数、誘電率、誘電正接、吸湿率、多層板の2次成形性、吸湿後はんだ耐熱性、内層銅箔の接着力、IVHへの樹脂充填性、伝送損失を測定評価した。結果を表4に示す。

【0086】

(実施例18～20)

表4に記載の内容で配合を実施し、実施例1と同様に、プリプレグの樹脂量、樹脂流れ性、積層板のTg、難燃性、銅箔接着力、熱膨張係数、誘電率、誘電正接、吸湿率、多層板の2次成形性、吸湿後はんだ耐熱性、内層銅箔の接着力、IVHへの樹脂充填性、伝送損失を測定評価した。結果を表4に示す。なお、表4に示すように、実施例18においては、「PPE-1」、「PPE-2」及び「PPE-3」の代わりに「PPE-4」を用い、また、実施例19においては、炭素-炭素の不飽和基を有する化合物として、TAIC及びTMP-T(トリメチロールプロパントリメタクリレート化合物である新中村化学工業株式会社製「NKエステルTMP-T」)の両方を用いた。また、実施例20においては、「PPE-1」、「PPE-2」、「PPE-3」及び「PPE-4」の代わりに「PPE-5」を用いた。

【0087】

(比較例1、2)

表3に記載の内容で配合を実施し、実施例1と同様に、プリプレグの樹脂量、樹脂流れ性、積層板のTg、難燃性、銅箔接着力、熱膨張係数、誘電率、誘電正接、吸湿率、多層板の2次成形性、吸湿後はんだ耐熱性、内層銅箔の接着力、IVHへの樹脂充填性、伝送損失を測定評価した。結果を表3に示した。

【0088】

尚、表1～4に示す材料としては以下のものを用いた。

- ・未修飾PPEは日本ジーイープラスチックス株式会社製の「ノリルPX9701」。
- ・ジビニルベンゼンは、新日鐵化学株式会社製の「DVB-960」。
- ・ビニルベンジルエーテル化合物は、昭和高分子株式会社製の「V-1100X」。

- ・球状シリカ＊1は、電気化学工業株式会社製の「F B 3 S D C」。
- ・中空シリカ＊2は、旭硝子株式会社製の「H S N - 1 0 H W」の $10\text{ }\mu\text{m}$ カット品。
- ・中空シリカ＊3は、触媒化成工業株式会社製で平均粒子径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、焼成温度 700°C 。
- ・P T F E フィラー＊4は、三井デュポンフロロケミカル株式会社製の「T L P - 1 0 F」。
- ・有機の中空体＊5は、中央理化工業株式会社製で、シェルの材質がジビニルベンゼン系。
- ・難燃剤＊6はアルベマール浅野株式会社製の「B T - 9 3」。
- ・窒化ホウ素＊7は、水島合金鉄株式会社製の「H P - 6」。
- ・球状シリカ＊8は、電気化学工業株式会社製の「F B 6 0」。
- ・難燃剤＊9は、アルベマール浅野株式会社製の「S A Y T E X 1 0 2 E」。

【0089】

また、銅箔としては実施例2のみにおいて表面粗さ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ のもの（古河サーキットフォイル製の「H F - W S」）を用い、それ以外は表面粗さ $6\text{ }\mu\text{m}$ のもの（ジャパンエナジー製の「J T W」）を用いた。また、銅箔の表面は亜鉛又は亜鉛合金のメッキ及びカップリング剤が付着して処理されているものを用いた。

【0090】

【表 1】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
PPE-1	質量部	70	70	0	70	70	90
PPE-2	数平均分子量	3500	3500	—	3500	3500	3500
未修飾PPE	質量部	0	0	0	0	0	0
炭素一炭素の不飽和基含有化合物	質量部	—	—	—	—	—	—
樹脂ワニス	種類	TAIC	TAIC	ジビニルベンゼン	ビニルベンジルエーテル化合物	TAC	TAC
反応開始剤	種類	バーブチルP	バーブチルP	バーブチルP	バーブチルP	バーブチルP	バーブチルP
難燃剤	種類	テカブロモジフエニルエタン	テカブロモジフエニルエタン	テカブロモジフエニルエタン	テカブロモジフエニルエタン	テカブロモジフエニルエタン	テカブロモジフエニルエタン
無機フィラー	種類	球状シリカ*	球状シリカ*	球状シリカ*	球状シリカ*	球状シリカ*	球状シリカ*
有機フィラー	種類	—	—	—	—	—	—
鋼箔	表面粗さ	—	—	—	—	—	—
ブリフレグ	樹脂量	μm	6	1.5	6	6	6
積層板	樹脂流れ性	%	55	55	55	55	55
	Tg	°C	230	229	220	225	228
	誘電率		3.15	3.15	3.16	3.11	3.09
	誘電正接		0.0015	0.0015	0.0016	0.0013	0.0014
	熱膨張係数	ppm/°C	59	59	58	59	63
	難燃性	UL法	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	銅箔接着力	kg/cm	1.48	1.00	1.44	1.20	1.10
	2次成形性		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	吸湿率	%	0.33	0.33	0.33	0.32	0.31
	吸湿後はんだ耐熱性		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	内層銅箔接着力	kg/cm	0.75	0.75	0.72	0.70	0.90
	IVHへの樹脂充填性		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	伝送損失	dB/m	-6.0	-5.5	-6.0	-5.9	-5.9

【0091】

【表 2】

		実施例					
		7	8	9	10	11	12
樹脂ワニス	PPE-1	質量部 数平均分子量 質量部 数平均分子量 質量部 数平均分子量	30 3500 0 - 0 -	60 3500 0 - 10 14000	70 3500 0 - 0 -	70 3500 0 - 0 -	70 3500 0 - 0 -
	PPE-2	質量部 数平均分子量 質量部 数平均分子量 質量部 数平均分子量	- - 0 -	- - 0 -	- - 0 -	- - 0 -	- - 0 -
	未修飾PPE	質量部 数平均分子量	-	-	-	-	-
	炭素一炭素の不飽和基含有化合物	種類 質量部	TAIC 70	TAIC 30	TAIC 30	TAIC 30	TAIC 30
	反応開始剤	種類 質量部	パーブチルP 2.5	パーブチルP 2.5	パーブチルP 2.5	パーブチルP 2.5	パーブチルP 2.5
	難燃剤	種類 質量部	テカブロモジフェ ニルエタン 20	テカブロモジフェ ニルエタン 20	テカブロモジフェ ニルエタン 20	テカブロモジフェ ニルエタン 20	テカブロモジフェ ニルエタン 20
	無機ファイバー	種類 質量部	球状シリカ*1 14	球状シリカ*1 14	中空シリカ*2 20	中空シリカ*3 20	中空シリカ*3 20
	有機ファイバー	平均粒径(μm) 種類 質量部	3 - - - - - - %	3 - - - - - - %	7 - - - - - - %	0.3 - - - - - - %	PTFE*4 20 20
	銀箔 プリフレグ	表面粗さ 樹脂量 樹脂流れ性	μm 96 %	6 55 28	6 55 11	6 54 11	6 57 10
	積層板	Tg 膝電率 膝電正接 熱膨張係数 ppm/°C UL法 kg/cm 2次成形性	°C 3.24 0.0021 53 V-0 1.06 異常なし 96	245 3.15 0.0015 57 V-0 1.50 異常なし 0.33	235 3.02 0.0016 47 V-0 1.25 異常なし 0.33	228 3.03 0.0015 46 V-0 1.21 異常なし 0.29	230 3.08 0.0009 64 V-0 1.01 異常なし 0.23
		吸湿率 吸湿後はんだ耐熱性 内層鋼接着層力 IVHへの樹脂充填性 伝送損失	kg/cm kg/cm dB/m	異常なし 異常なし 異常なし 異常なし -6.3	異常なし 異常なし 異常なし 異常なし -6.0	異常なし 異常なし 異常なし 異常なし -5.80	異常なし 異常なし 異常なし 異常なし -5.80

【0092】

【表3】

		実施例						比較例	
		13	14	15	16	1	2		
PPE-1	質量部 数平均分子量	70 3500	70 3500	70 3500	70 3500	0 0	0 0	0 -	0 -
PPE-2	質量部 数平均分子量	0 -	0 -	0 -	0 -	0 0	0 0	0 0	0 -
未修飾PPE	質量部 数平均分子量	0 -	0 -	0 -	0 -	0 0	0 0	70 14000	70 800
樹脂ワニス	炭素-炭素の不飽和基含有化合物 反応開始剤	種類 質量部	TAIC パーブチルP	TAIC パーブチルP	TAIC パーブチルP	TAIC パーブチルP	TAIC パーブチルP	TAIC パーブチルP	TAIC パーブチルP
	難燃剤	種類 質量部	- 2.5	- 2.5	- 2.5	- 2.5	- 2.5	- 2.5	- 2.5
	無機フィラー	種類 質量部	- 14	- 14	- 14	- 14	- 14	- 20	- 20
	有機フィラー	種類 質量部	- 3	- 3	- 3	- 5	- 3	- 3	- 3
	鋼板	表面粗さ μm	6 %	6 %	6 %	6 %	6 %	6 %	6 %
	ブリフレグ	燃脂量	56	56	56	56	56	56	56
	積層板	燃脂流れ性	%	17	15	16	15	2	25
	Tg	℃	229	229	228	228	228	228	152
	誘電率		3.15	3.20	3.15	3.18	3.20	3.22	
	UL法	話電正接 熱膨張係数 難燃性 銀箔接着力	0.0014 52 V-1 kg/cm	0.0014 52 V-0 1.44	0.0014 52 V-1 1.44	0.0013 52 V-0 1.44	0.0014 52 V-0 1.44	0.0016 62 V-0 0.98	0.0016 62 V-0 0.65
2次成形性	吸湿率		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	× カスレ発生	× カスレ発生
	吸湿後はんだ耐熱性	%	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.34	0.34
	内層鋼箔接着力	kg/cm	0.71	0.68	0.71	0.68	0.45	0.32	0.32
	IVDへの樹脂充填性 伝送損失	異常なし dB/m	-6.00	-6.10	-6.10	-5.90	-6.1	-6.1	-6.1

【0093】

【表4】

		実施例		PPE-3		PPE-4		PPE-5		未修飾PPE		炭素一炭素の不飽和基含有化合物1		炭素一炭素の不飽和基含有化合物2		反応開始剤		難燃剤		無機フライアーチー		有機フライアーチー		樹脂ワニス		
		質量部	17	18	19	70	0	2100	-	2800	-	70	0	2700	-	70	0	2500	-	70	0	2500	-	70	0	
		数平均分子量	2100	0	70	0	70	-	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		質量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		数平均分子量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		数平均分子量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		数平均分子量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		種類	ハーフチルP	ハーフチルP	ハーフチルP	ハーフチルP	ハーフチルP	ハーフチルP	ハーフチルP	ハーフチルP	ハーフチルP	ハーフチルP	ハーフチルP	ハーフチルP	ハーフチルP											
		質量部	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
		種類	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン	チカブロモジフェニルエタン										
		質量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
		種類	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素	長炭化水素										
		質量部	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
		平均粒径(μm)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		平均粒径(μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		表面組成	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
		脂質量	%	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	
		脂脂流れ性	%	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
		Tg	°C	218	218	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	222	
		導電率	kg/cm	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	
		誘電正接	ppm/°C	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	
		熱膨張係数	V-U法	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0									
		難燃性	kg/cm	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
		吸溼性	dB/m	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
		吸湿後はんだ耐熱性		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし								
		内層弱接着力		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
		IVHへの弱接着性		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし								
		伝送損失		-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	

【0094】

表1～4から、実施例は比較例に比べて、得られた樹脂組成物のガラス転移点が高く、加えて、積層板の耐湿性、吸湿後はんだ耐熱性が良好で、多層成形の容易な材料であることが確認できた。そして、実施例の積層板は比較例の積層板とほぼ同等の誘電特性を有しながら耐熱性（吸湿後はんだ耐熱性）を有するものであり、また、実施例のPPE樹脂組成物は比較例に比べて、成形性、特にIVHへの樹脂充填性に優れるものとなるものである。

【0095】

【発明の効果】

上記のように本発明の請求項1の発明は、分子量の小さいポリフェニレンエー

テルを用いることによって、加熱時の粘度を低くすることができ、積層板の製造に用いることによって成形性を向上させることができるものであり、しかも、分子量の小さいポリフェニレンエーテルを用いても誘電特性を低下させることなく耐熱性の高い積層板を得ることができるものである。

【0096】

本発明の請求項2の発明は、架橋材との反応性が良好であり、さらに耐熱性の高い積層板を得ることができるものである。

【0097】

本発明の請求項3の発明は、架橋材との反応性が良好であり、さらに耐熱性の高い積層板を得ることができるものである。

【0098】

本発明の請求項4の発明は、ポリフェニレンエーテルの融点や軟化点を任意に変化させることができるものである。

【0099】

本発明の請求項5の発明は、流動性が良く、かつ耐熱性が高く、かつ相溶性が良好であり、IVHへの充填性が良好であり、さらに低誘電率、低誘電正接を有する積層板を得ることができるものである。

【0100】

本発明の請求項6の発明は、流動性の制御やさらなる積層板の耐熱性の向上を図ることができるものである。

【0101】

本発明の請求項7の発明は、低誘電率でかつ耐熱性や信頼性の高い積層板を得ることができるものである。

【0102】

本発明の請求項8の発明は、積層板の耐熱性をさらに高めることができるものである。

【0103】

本発明の請求項9の発明は、無機材質の充填材を使用した場合は低熱膨張である積層板を得ることができ、有機材質の充填材を使用した場合は低誘電率である

積層板を得ることができるものである。

【0104】

本発明の請求項10の発明は、平滑性が良くかつ信頼性の高い積層板を得ることができるものである。

【0105】

本発明の請求項11の発明は、超低誘電率の積層板を得ることができるものである。

【0106】

本発明の請求項12の発明は、超低誘電率の積層板を得ることができるものである。

【0107】

本発明の請求項13の発明は、ポリフェニレンエーテルと炭素-炭素の不飽和基を有する化合物と非反応でワニス調製用の溶剤に溶解せずに分散させることができ、難燃性と耐熱性の高い極めて優れた積層板を得ることができるものである。

【0108】

本発明の請求項14の発明は、難燃性と耐熱性のバランスのとれた積層板を製造することができるものである。すなわち、臭素の含有量が全量に対して8質量%未満の場合には、積層板の難燃性が低下し、UL規格の94V-0のレベルの難燃性を維持できなくなり、20質量%を超える場合には、積層板を製造する加熱加圧成形時に臭素(Br)が解離し、積層板の表面に析出するため、耐熱性が低下する傾向を示すものである。

【0109】

本発明の請求項15の発明は、プリプレグの硬化物は耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れ、ガラス転移点が高いものであり、優れた物性を有する積層板を製造することができるものである。

【0110】

本発明の請求項16の発明は、誘電率、誘電正接が低く、高周波特性の良いプリプレグが得られるものである。

【0111】

本発明の請求項17の発明は、誘電率、誘電正接が低くて誘電特性に優れ、耐水性、耐湿性、吸湿耐熱性に優れ、ガラス転移点が高い積層板となるものである。

【0112】

本発明の請求項18の発明は、密着性が良く、高周波特性の良い積層板が得られるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子量の小さいPPEを用いても、誘電特性を低下させることなく耐熱性の高い積層板を得ることができるポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が1000～5000の範囲で且つ分子中に1個以上の炭素-炭素の不飽和基を有するポリフェニレンエーテルと、炭素-炭素の不飽和基を有する化合物とを含有する。加熱時の粘度を低くすることができ、積層板の製造に用いることによって成形性を向上させることができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-136496
受付番号 50300803441
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成15年 5月19日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005832
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1048番地
【氏名又は名称】 松下電工株式会社
申請人

【代理人】

【識別番号】 100087767
【住所又は居所】 大阪市北区梅田1丁目12番17号 梅田第一生命ビル5階 北斗特許事務所
【氏名又は名称】 西川 恵清

【選任した代理人】

【識別番号】 100085604
【住所又は居所】 大阪市北区梅田1丁目12番17号 梅田第一生命ビル5階 北斗特許事務所
【氏名又は名称】 森 厚夫

次頁無

特願2003-136496

出願人履歴情報

識別番号 [000005832]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府門真市大字門真1048番地
氏名 松下電工株式会社